

N° D'ORDRE :

770.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. EDMOND FIQUET.

1^{re} THÈSE. — CONDENSATION DES ALDÉHYDES AROMATIQUES AVEC L'ACIDE
CYANACÉTIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *12 Décembre* 1892, devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN, } *Examineurs.*
DITTE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1892

N° D'ORDRE :

770.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. EDMOND FIQUET.

1^{re} THÈSE. — CONDENSATION DES ALDÉHYDES AROMATIQUES AVEC L'ACIDE
CYANACÉTIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 ^{bre} 1892, devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL, *Président*.

LIPPMANN, } *Examineurs*.
DITTE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1892

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
DOYEN	DARBOUX, Professeur.....	Géométrie supérieure.
PROFESSEURS HONORAIRES {	PASTEUR.	
	DUCHARTRE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	N.....	Astronomie.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
PROFESSEURS	BOUSSINESQ.....	Mécanique physique et expérimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Physique céleste.
PROFESSEURS ADJOINTS	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	JOLY.....	Chimie.
SECRÉTAIRE	PHILIPPON.	

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. FRIEDEL,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueuse affection.

E. FIQUET.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552005_0024

PREMIÈRE THÈSE.

CONDENSATION

DES

ALDÉHYDES AROMATIQUES

AVEC

L'ACIDE CYANACÉTIQUE.

INTRODUCTION.

Ce travail a pour objet l'étude des produits de condensation des aldéhydes avec l'acide cyanacétique.

Le mot *condensation* est employé en Chimie organique avec des acceptions très diverses; il importe donc de définir exactement le sens que nous lui attribuons dans le cas où il s'agit des dérivés des aldéhydes et des acétones.

On a donné le nom de *produits de condensation* :

1° Aux corps qui résultent de la combinaison des aldéhydes et des alcools avec élimination d'eau pour donner des acétals ;

2° Aux composés qui ont pour type la paraldéhyde et qui se produisent par la polymérisation des aldéhydes ;

3° Aux aldols qui se forment par la réunion de 2 molécules d'aldéhyde ;

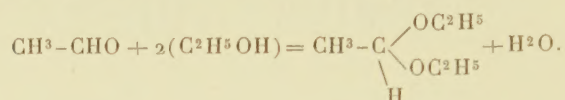
4° Aux corps formés par la réaction des aldéhydes sur différents composés avec élimination d'eau.

Passons successivement en revue chacun de ces cas.

1° Les aldéhydes réagissent sur les alcools pour donner naissance à des acétals.

F.

Par exemple, l'aldéhyde éthylique réagit sur l'alcool éthylique pour donner de l'acétal éthylique

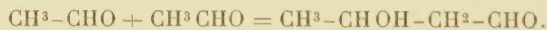


Quoique en réalité la molécule fermée renferme plus de carbone que la molécule primitive, il me semble qu'il vaut mieux ne pas considérer la formation de ces corps comme résultant d'une condensation proprement dite : les éthers sels et les éthers oxydes, étant formés d'une façon analogue, devraient alors logiquement rentrer dans le même groupe.

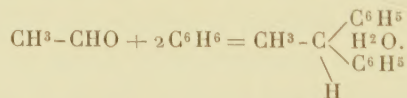
2° Je ne pense pas qu'il y ait lieu d'appliquer davantage le mot de *condensation* à la formation des paraldehydes, bien que le même volume de vapeur représente 3 molécules d'aldéhydes ; il convient de réserver à ces composés le nom de *produits de polymérisation*.

3° Il me semble au contraire qu'il convient de désigner sous le nom de *produits de condensation* les aldols et les composés non saturés que l'on peut considérer comme leurs dérivés, ainsi que les corps provenant du remplacement de l'oxygène aldéhydique ou cétonique par deux radicaux univalents.

Ainsi 2 molécules d'aldéhyde réagissent l'une sur l'autre pour donner l'aldol

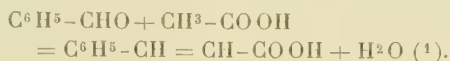


M. Baeyer a obtenu des hydrocarbures complexes par l'action de 1 molécule d'aldéhyde sur 2 molécules de benzène. Il a obtenu ainsi le diphenyléthane (1) :

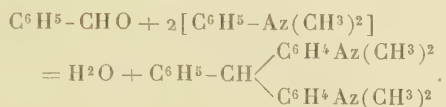


(1) *Berichte*, t. VII, p. 1190.

La benzaldéhyde réagit sur l'acide acétique en présence du chlorure de zinc pour donner l'acide cinnamique



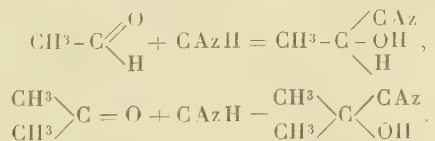
La leucobase du vert malachite est produite par la condensation de cette même benzaldéhyde avec la diméthylaniline (²)



En examinant ces exemples, on voit la différence qui existe entre les divers produits formés. Dans les deux premiers cas, les molécules sont unies par l'oxygène; dans les derniers exemples, au contraire, les molécules sont unies par le carbone: c'est cette union des atomes de carbone entre eux qui constitue ce qu'il est bon de considérer comme *condensation*.

Je dirai donc qu'il y a condensation quand 2 molécules réagissent l'une sur l'autre pour s'unir par le carbone.

Ainsi l'acide cyanhydrique réagissant sur les aldéhydes et les cétones donne naissance à des produits du même genre



Dans le cas où la condensation donne naissance à des corps non saturés par suite d'élimination d'eau, le mécanisme de la réaction me semble devoir être interprété

(¹) PERKINS, *Jahresbericht*, p. 789; 1877.

(²) FISCHER, *Berichte*, t. XII, p. 796.

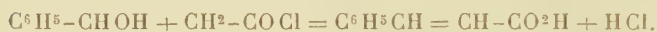
comme l'a indiqué Wurtz, à propos de l'aldol, c'est-à-dire qu'il se forme d'abord un corps possédant une fonction alcool secondaire, lequel se décompose ensuite en perdant de l'eau pour donner *un corps non saturé*.

Avant de passer à l'exposition de mes recherches, je passerai brièvement en revue les principaux travaux qui ont été accomplis antérieurement sur la condensation des aldéhydes avec les acides.

En 1857, Bertagnini ⁽¹⁾ avait obtenu de l'acide cinnamique dans l'action du chlorure d'acétyle sur la benzaldéhyde. Cette réaction trouve son explication dans l'existence d'un terme transitoire analogue à l'aldol



Il est probable que ce corps instable perd les éléments de l'eau pour se transformer ensuite en acide cinnamique



Cette découverte fut immédiatement suivie de plusieurs autres; l'année suivante, Geuther obtint des combinaisons analogues par l'action de l'acide acétique sur l'aldéhyde éthylique et le valéral.

Perkin étendit cette réaction aux aldéhydes aromatiques en général ⁽²⁾, en chauffant ces aldéhydes avec de l'anhydride acétique ou de l'acide acétique en présence de chlorure de zinc.

En 1883, Claisen ⁽³⁾ étudia le produit de condensation obtenu dans l'action de la benzaldéhyde sur l'acide malonique.

Par les travaux de ces chimistes, il est établi que les aldéhydes s'unissent d'une façon générale avec les acides.

⁽¹⁾ *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. C, p. 126.

⁽²⁾ *Jahresbericht*, p. 789; 1877.

⁽³⁾ *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXVIII, p. 121.

J'ai pensé que les dérivés substitués de l'acide acétique donneraient des réactions analogues; j'ai étudié l'action des aldéhydes sur l'acide acétique cyané, afin d'examiner de quelle façon se comporterait le groupe C Az.

Lorsque j'ai commencé ce travail, M. Carrick (1) avait obtenu déjà l'éther éthylique de l'acide α -cyanocinnamique, dans l'action du *cyanacétate* d'éthyle sur la benzaldéhyde.

Ce chimiste, dans un Mémoire paru récemment, donne les propriétés de ce corps et de ses dérivés (2).

Par l'ordre du sujet, j'ai divisé mon travail en trois Chapitres différents.

1° Dans le premier Chapitre, j'indique une modification du procédé de préparation de l'acide cyanacétique, et j'étudie le produit obtenu dans la condensation de l'aldéhyde benzylique avec l'acide cyanacétique.

2° Le deuxième Chapitre se rapporte aux aldéhydes substituées et à leurs dérivés; il comprend l'étude des homologues supérieurs de la benzaldéhyde et des dérivés nitrés de cette même benzaldéhyde.

3° Le troisième Chapitre comprend l'action de l'aldéhyde cinnamique.

Ces travaux ont été exécutés dans le laboratoire et sous la direction de M. Friedel; qu'il me soit permis de remercier mon excellent maître dont les bienveillants conseils ont soutenu mes efforts.

Je remercie également M. Béhal, professeur agrégé de l'École supérieure de Pharmacie de Paris, de l'appui sympathique et des encouragements qu'il m'a donnés pendant le cours de mes recherches.

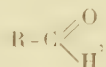
(1) *Journal für praktische Chem.*, t. XLII, p. 159.

(2) *Journal für praktische Chem.*, t. XLV, p. 500.

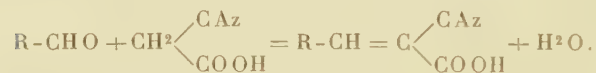
CHAPITRE I.

PRÉPARATION DE L'ACIDE CYANACÉTIQUE.

Les aldéhydes étant représentées par le schéma



dans lequel l'atome d'oxygène jouit de la propriété de s'unir facilement avec 2 atomes d'hydrogène d'un autre corps pour donner de l'eau, il semblait probable que la condensation des aldéhydes avec l'acide cyanacétique dût se faire de la façon suivante



J'ai cherché à vérifier cette supposition.

On ne connaissait pas, lorsque j'ai commencé ce travail, de préparation pratique pour obtenir de l'acide cyanacétique. Je me suis adressé d'abord au procédé indiqué par Mèves, que je vais rappeler en quelques mots.

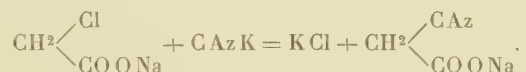
On chauffe au réfrigérant à reflux 250^{gr} d'éther monochloracétique avec 300^{gr} de cyanure de potassium en solution dans 1^{lit} d'eau environ. Il se dégage de l'acide cyanhydrique; on continue à chauffer tant qu'il se produit des vapeurs acides; l'éther non décomposé est distillé; le résidu est réduit à moitié par évaporation et la liqueur est ensuite saturée par l'acide sulfurique.

Pour purifier le produit, on traite la solution aqueuse de l'acide par le carbonate de plomb; il se forme du cyanacétate de plomb soluble dans l'eau. La solution est traitée par l'hydrogène sulfuré, et l'on fait évaporer à basse température la liqueur contenant l'acide cyanacétique. On obtient ainsi un corps pur; le traitement au carbonate de

plomb a pour but de le débarrasser de l'acide malonique dont le sel de plomb est insoluble dans l'eau. Comme l'auteur recommande d'évaporer les solutions à très basse température, afin d'éviter de transformer une partie de l'acide cyanacétique en acide malonique, cette opération a l'inconvénient d'être longue et peu pratique pour préparer une grande quantité d'acide cyanacétique.

MM. Grimaux et Tcherniak ⁽¹⁾ ont indiqué, à propos de la préparation de l'acide malonique, un procédé pour obtenir l'acide cyanacétique, qui consiste à traiter le monochloracétate de sodium en solution par le cyanure de potassium à la température du bain-marie.

Dans ces conditions, le chlore réagit sur le cyanure de potassium; il se forme du chlorure de potassium et du cyanacétate de sodium



On sature par l'acide sulfurique et on épuise la liqueur par l'éther.

J'ai modifié cette préparation de la façon suivante :

On prend 1000^{gr} d'acide monochloracétique que l'on dissout dans 2^{lit} d'eau, puis on ajoute par petites portions du bicarbonate de sodium de façon à saturer complètement l'acide.

On traite ensuite cette solution par le cyanure de potassium; on emploie 700^{gr} de cyanure pulvérisé, que l'on ajoute par petites portions à la température du bain-marie. Il est nécessaire d'opérer en plusieurs fois, car, la réaction étant très vive, le liquide serait projeté au dehors si l'on ne prenait cette précaution. Dès que celle-ci est terminée, on introduit le liquide dans un ballon ou un flacon, on le soumet à l'action d'un mélange réfrigérant, de façon à maintenir le contenu à 0°, puis on ajoute de l'acide chlor-

⁽¹⁾ *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 338.

hydrique en quantité strictement nécessaire pour saturer l'alcali combiné à l'acide cyanacétique; il convient de ne pas employer d'excès d'acide chlorhydrique, car celui-ci, réagissant sur l'acide cyanacétique, le transformerait en acide malonique. Il est facile d'éviter cette transformation. Comme on peut connaître exactement la quantité de bicarbonate de sodium que l'on a employée pour la saturation, on ajoutera la quantité d'acide chlorhydrique équivalant à l'alcali qui a été employé. Si l'on emploie l'acide à 1,18 qui correspond à l'acide commercial, on ajoutera 1200^{gr} d'acide chlorhydrique. Il se forme alors du chlorure de sodium, et l'acide cyanacétique est mis en liberté. Le produit se trouve divisé en deux portions: une portion solide, composée de chlorure de sodium, provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le *cyanacétate* de sodium, et de chlorure de potassium provenant de l'action du cyanure de potassium sur le monochloracétate de sodium.

L'autre portion est liquide et contient l'acide cyanacétique en solution aqueuse avec des chlorures alcalins.

Les sels sont séparés de la portion liquide par essorage à la trompe; celle-ci est privée de l'eau qu'elle contient par distillation dans le vide. Le chlorure de sodium et le chlorure de potassium qui étaient tenus en dissolution se déposent; on essore comme précédemment; le liquide privé d'eau est mis dans une cloche à vide sur l'acide sulfurique, et l'acide cyanacétique cristallise.

Comme cet acide est très hygrométrique, on l'obtient plus rapidement en dissolvant le liquide sirupeux privé d'eau dans l'éther; on dessèche la solution avec le chlorure de calcium, on filtre, on distille l'éther et on fait cristalliser le résidu dans le vide.

Si l'opération a été bien conduite, on obtient 70 pour 100 de la théorie d'acide cyanacétique. On obtient en même temps de l'acide acétique. Ce dernier provient de la décomposition d'une partie de l'acide malonique qui s'était formée dans l'opération.

J'ai indiqué un procédé de séparation de l'acide cyanacétique et de l'acide malonique, qui consiste à traiter le mélange des sels de sodium par un acide de titre connu. On ajoute une quantité de cet acide telle que la totalité de l'acide cyanacétique soit mise en liberté et que l'acide malonique, qui a la propriété d'être bibasique, conserve une de ses fonctions acides unie à l'alcali. L'éther enlève l'acide cyanacétique et ne dissout pas le malonate de sodium.

Van't Hoff (1) a indiqué que l'acide cyanacétique fondait à 80°. J'ai vérifié que le point de fusion de l'acide que j'ai préparé est de 69°-70°. Afin d'obtenir l'acide cyanacétique chimiquement pur, j'ai préparé le cyanacétate de plomb en traitant l'acide par le carbonate de plomb; celui-ci est soluble dans l'eau et cristallise facilement.

L'analyse donne les résultats suivants :

Matière desséchée à 100°.....	0,8557
Sulfate de plomb.....	0,6854
Plomb pour 100.....	54,66

Théorie
pour
 $C^6H^4Az^2O^2$.

Pb pour 100.....	55,13
------------------	-------

Le sel de plomb dissous dans l'eau et traité par l'hydrogène sulfuré donne du sulfure de plomb et de l'acide cyanacétique, comme l'indique Mèves. On dissout cet acide dans l'éther; ce solvant, en s'évaporant lentement, donne de très gros prismes d'acide cyanacétique à forme très bien définie, fondant à 69°-70°.

L'analyse a donné les nombres suivants :

Combustion.

Matière desséchée à 100°.....	0,2032
CO ²	0,3145
H ² O.....	0,0680

(1) VAN'T HOFF, *Société chimique*, t. XXII, p. 486.

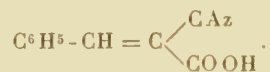
Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°.....	0,3135
Az.....	46 ^{cc} ,4
Pression atmosphérique.....	758 ^{mm}
Température.....	24°

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ⁸ H ⁵ AzO ² .
C pour 100.....	42,26	C pour 100.....	42,35
H »	3,71	H »	3,52
Az »	16,55	Az »	16,48
O calculé par différ.	37,48	O »	37,65
	100,00		100,00

Ces analyses prouvent que j'avais opéré sur l'acide cyanacétique et non sur un mélange et que l'acide cyanacétique fondant à 69°-70° doit être considéré comme chimiquement pur.

ACTION DE L'ACIDE CYANACÉTIQUE SUR LA BENZALDÉHYDE.

Acide phénylcyanacrylique

Nouvelle nomenclature = Acide 2 cyano 3 phénylpropénoïque.

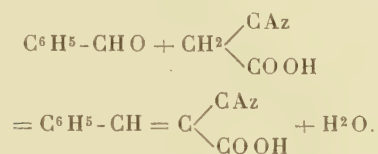
Lorsqu'on mélange l'acide cyanacétique et la benzaldéhyde en proportions équimoléculaires, ces corps ne réagissent pas à froid; mais, si l'on élève la température vers 180°, une vive réaction se manifeste; celle-ci, lorsqu'elle est amorcée, se continue sans qu'il soit nécessaire de chauffer davantage: il se forme une combinaison qui cristallise par refroidissement. Les cristaux sont essorés à la trompe, on les purifie par plusieurs cristallisations successives dans l'alcool et l'acide acétique.

Pour obtenir ce corps, il est préférable de chauffer le cyanacétate de sodium avec la benzaldéhyde: la réaction se fait avec facilité. On obtient du phénylcyanacrylate de so-

dium. Celui-ci est dissous dans l'eau; on traite la solution par un acide. Comme l'acide phénylcyanacrylique est insoluble dans l'eau, il se précipite; on le fait ensuite cristalliser dans l'alcool.

Le corps est formé de petits cristaux blancs; insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, il est inodore et sans saveur, fond à 180° et se décompose vers 185°-190°.

La réaction est la suivante



Cette réaction est accompagnée du dégagement d'abondantes vapeurs formées d'eau et de benzaldéhyde. Comme celle-ci est insoluble dans l'eau, j'ai facilement séparé les deux corps.

L'analyse élémentaire m'a donné les nombres suivants :

Combustion.

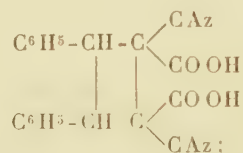
Matière desséchée à 100°.....	0,4557
CO ²	1,1556
H ² O.....	0,1798

Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°.....	0,3283
Az.....	22 ^{ce} ,6
Pression atmosphérique.....	767 ^{mm}
Température.....	18°

	Trouvé à l'analyse.		Trouvé pour C ¹⁰ H ⁷ AzO ⁴ .
C pour 100.....	69,16	C pour 100.....	69,36
H.....	4,04	H ».....	4,046
Az.....	8,01	Az ».....	8,094
O calculé par différ.	18,79	O ».....	18,50
	100,00		100,000

La formule précédente, indiquant un composé non saturé, j'ai essayé, mais sans succès, de lui faire absorber du brome; aussi ai-je pensé que peut-être il avait une formule double et que les valences se saturaient réciproquement de la façon suivante :



mais il n'en est rien.

Quoique ce corps ne fixe pas le brome et se conduise comme un corps saturé, il possède cependant la formule indiquée. En effet, le poids moléculaire, que j'ai pris par la méthode cryoscopique, ne laisse aucun doute sur ce point. Comme ce corps n'est pas susceptible de se réduire en vapeur, j'ai dû recourir à la méthode de Raoult.

Matière desséchée à 100°	1,4501
Acide acétique.....	50 ²⁵
Point de congélation de l'acide avant l'addition du composé....	15°, 13
Point de congélation de l'acide après l'addition du composé....	14°, 46
Abaissement du point de congéla- tion.....	0°, 67

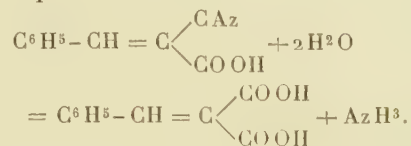
$$\text{PM} = \frac{39 \times 100 \times 1,4501}{0,67 \times 50} = 168.$$

Théorie pour C ¹⁰ H ⁷ AzO ²	173
» C ²⁰ H ¹⁴ Az ² O ³	346

Ce résultat ne permet pas d'hésiter entre une formule simple et une formule double.

Afin de démontrer que ce corps possède une fonction nitrile, je l'ai traité au bain-marie par une solution de potasse à 36° B. afin de saponifier le groupe CAz et pour transformer le corps en acide bibasique, l'acide benzy-

lidène-malonique



J'ai chauffé la solution pendant plusieurs heures, et lorsque tout dégagement de vapeurs ammoniacales eut cessé, j'ai saturé l'alcali par l'acide chlorhydrique. La liqueur épuisée par l'éther abandonne par évaporation des cristaux fondant vers 120°. Ces cristaux sont formés d'acide benzoïque et d'acide malonique; il est facile de les séparer par un lavage à l'eau, on dissout ainsi l'acide malonique qui est très soluble, tandis que l'acide benzoïque, moins soluble, reste sur le filtre.

La portion aqueuse, après évaporation, donne des cristaux fondant à 130°; le corps est l'acide malonique.

Quand à l'acide benzoïque, on le fait cristalliser dans la benzine; il donne avec le perchlorure de phosphore du chlorure de benzoyle et, avec l'acide sulfurique et l'alcool éthylique, du benzoate d'éthyle. Quoique l'odeur de ces corps suffise pour caractériser l'acide benzoïque, j'en ai fait l'analyse.

Analyse élémentaire.

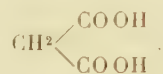
Matière desséchée à 100°.....	0,2835
H ² O	0,1357
CO ²	0,7110

	Trouvé à l'analyse.		Trouvé pour C ⁷ H ⁶ O ² .
C pour 100.....	68,40	C pour 100.....	68,85
H »	5,31	H »	4,92
O calculé par différ.	26,29	O »	26,23
	100,00		100,00

Ainsi, sous l'influence de la potasse, la molécule s'est

scindée à l'endroit de la double liaison, comme il arrive souvent dans les corps à fonctions éthyléniques.

Le composé fixe d'abord une molécule d'eau pour donner de l'aldéhyde benzylique et de l'acide cyanacétique qui, sous l'influence de la solution de potasse, se transforme immédiatement en acide malonique



L'aldéhyde, sous l'influence de la potasse, se transforme en benzoate de potasse et alcool benzylique



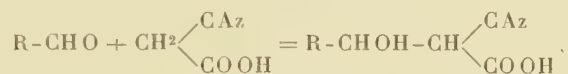
J'ai cherché à vérifier que l'aldéhyde benzylique se produisait comme terme de passages. J'avais pensé que, en faisant agir dans des conditions spéciales la solution de potasse sur l'acide phénylcyanacrylique, je pourrais arriver à ce résultat. J'ai constaté pendant les expériences une odeur franche d'essence d'amandes amères; la quantité formée n'a pas été suffisante pour être isolée, mais, comme le produit primitif était inodore, on peut néanmoins en conclure que l'aldéhyde benzylique a pris naissance dans le cours de l'opération.

Ces expériences démontrent que l'acide phénylcyanacrylique, obtenu dans l'action de l'aldéhyde benzylique sur l'acide cyanacétique, possède un groupe phényl, uni à un résidu de chaîne grasse. Il possède en outre un groupe carboxyle qui sera caractérisé plus tard d'une façon absolue, lorsque nous aurons démontré que ce corps est susceptible de donner des sels, des éthers, et qu'il perd les éléments de l'acide carbonique dans certaines conditions pour se transformer en nitrile cinnamique.

Action de l'eau. — L'eau exerce sur l'acide phénylcyanacrylique une action semblable à celle des alcalis.

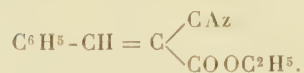
A 100°, il n'y a pas de réaction sur cet acide; mais, si l'on porte le mélange à 170°-180° pendant quelques heures en tubes scellés, il y a hydratation; on régénère l'aldéhyde benzylique et l'acide cyanacétique: l'aldéhyde benzylique, insoluble dans l'eau, se sépare facilement par décantation. Ce corps, traité par la phénylhydrazine, donne un corps cristallisé dont le point de fusion est de 152°, identique avec celui de la *combinaison* hydrazinique de la benzaldéhyde.

Il est probable que la combinaison de l'acide cyanacétique avec la benzaldéhyde peut se diviser en deux phases: dans la première, il se formerait un produit d'aldolisation



corps instable perdant facilement dans la seconde phase les éléments de l'eau pour se transformer en composé non saturé. C'est ainsi que s'opère la transformation de l'aldéhyde éthylique en acide crotonique. Dans ce cas, le terme de passage est l'aldol $CH^3.CHOH-CH^2.CHO$, découvert par Wurtz.

J'ai tenté d'isoler ce corps, résultant de l'aldolisation de la benzaldéhyde avec l'acide cyanacétique, mais je n'ai pu y parvenir. Il existe cependant, selon toute probabilité, car, lorsque l'on porte le mélange à la température de 165°, l'aldéhyde n'a pas encore donné avec l'acide le composé non saturé. En effet, on n'observe pas une trace d'eau, mais on sait que l'acide cyanacétique se décompose vers 120° en acide carbonique et acétonitrile. Il faut donc, pour expliquer que l'acide cyanacétique ait résisté à une température plus élevée, qu'il soit entré en combinaison plus stable, qui est probablement le produit d'aldolisation supposé; mais, vers 170°-180°, ce composé se détruit lui-même avec perte d'eau et formation d'acide phénylcyanacrylique.

Phénylcyanacrylate d'éthyle.

La saponification du groupe nitrile ne peut être faite ni par la solution de potasse, ni par l'action de l'eau, puisque la molécule est détruite.

J'ai cherché à opérer cette saponification avec l'acide chlorhydrique en solution aqueuse à la température de l'ébullition. Le résultat fut négatif : même après plusieurs heures d'ébullition, l'acide phénylcyanacrylique n'avait subi aucune transformation. J'ai fait alors réagir l'acide chlorhydrique en solution alcoolique ; en faisant passer un courant de ce gaz dans cette solution, celle-ci s'échauffe dès les premiers instants ; lorsqu'elle est saturée, on laisse refroidir : cette solution alcoolique abandonne par refroidissement des cristaux formés de belles aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique. Ce corps fond à 51°, distille en se décomposant vers 350°.

L'analyse prouve que ce corps est l'éther éthylique de l'acide phénylcyanacrylique.

Combustion.

Matière desséchée dans le vide . . .	0,2872
CO ²	0,7519
H ² O	0,1505

Dosage d'azote.

Matière desséchée dans le vide . . .	0,4266
Az.....	0,8 ^{cc} ,1
Pression atmosphérique.....	765 ^{mm}
Température	18°

Trouvé à l'analyse.		Calculé pour C ¹² H ¹¹ AzO ² .	
C pour 100	71,59	C pour 100	71,61
H »	5,82	H »	5,47
Az »	7,65	Az »	6,96
O calculé par différ.	15,14	O »	15,93
	100,00		100,00

Ce même éther se forme dans l'action du phénylcyanacrylate d'argent sur l'iodure d'éthyle en solution alcoolique.

On prépare le sel d'argent en faisant réagir le phénylcyanacrylate de sodium sur l'azotate d'argent en solutions aqueuses; il se forme un précipité blanc très peu soluble dans l'eau qui est le phénylcyanacrylate d'argent. Ce précipité est introduit dans un ballon avec de l'alcool éthylique et la quantité théorique d'iodure d'éthyle; on chauffe au réfrigérant à reflux pendant quelques heures, de façon à maintenir le liquide en ébullition: il se dépose de l'iodure d'argent; on décante la solution alcoolique; celle-ci, par évaporation, laisse déposer des cristaux de phénylcyanacrylate d'éthyle, fondant à 50°.

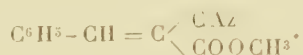
M. Carrick (1) avait obtenu cet éther dans l'action du cyanacétate d'éthyle sur l'aldéhyde benzylique en présence du sodium ou de l'éthylate de sodium; il indiqua que ce composé ne fixe ni l'hydrogène ni le brome, et que la potasse en solution aqueuse le transforme en aldéhyde benzylique et malonate de potassium.

On peut, comme l'a indiqué M. Carrick, obtenir l'acide phénylcyanacrylique au moyen de cet éther; il faut, pour cela, ajouter la quantité théorique d'alcali pour effectuer la saponification et chauffer au réfrigérant à reflux le mélange de l'éther et de la solution alcaline. Dans ces condi-

(1) *Journal für praktische Chemie*, 1890.

tions, on obtient le sel de l'acide phénylcyanacrylique. Une quantité plus grande d'alcali décomposerait cet acide en régénérant l'aldéhyde et l'acide cyanacétique. Cette expérience prouve donc que la destruction de la molécule ne commence que lorsque l'éther est complètement saponifié.

Éther méthylique de l'acide phénylcyanacrylique



On obtient l'éther méthylique de l'acide phénylcyanacrylique en opérant dans les mêmes conditions que pour le phénylcyanacrylate d'éthyle. On fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans la solution de l'acide phénylcyanacrylique dans l'alcool méthylique, le liquide s'échauffe et laisse déposer par refroidissement des cristaux de phénylcyanacrylate de méthyle.

Ce corps se présente sous forme de gros cristaux incolores, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique; le point de fusion est de 80°.

On peut aussi l'obtenir, comme le précédent, dans l'action du phénylcyanacrylate d'argent sur l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique. L'analyse a donné les nombres suivants :

Combustion.

Matière desséchée dans le vide . . .	0,4093
CO ₂	1,0510
H ₂ O	0,1925

Dosage d'azote.

Matière desséchée dans le vide . . .	0,3609
N ₂	0,3609
Pression atmosphérique	758 ^{mm}
Température	15°

	Trouvé à l'analyse.		Calculé pour $C^{12}H^3Az^2O^2$.
C pour 100.....	70,21	C pour 100.....	70,58
H » 	5,22	H » 	48,2
Az » 	7,52	Az » 	7,49
O calculé par différ.	7,05	O » 	17,11
	100,00		100,90

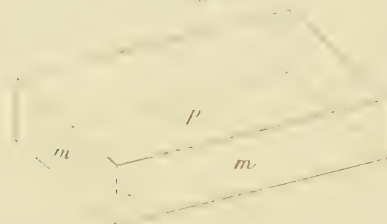
On peut s'étonner que le groupe nitrile montre une aussi grande résistance à la saponification, et l'on pourrait être tenté de croire qu'il n'existe pas, puisqu'il ne semble pas posséder les caractères communs aux nitriles; mais nous verrons bientôt que cette constitution ne peut être mise en doute. Il faut probablement attribuer à la présence du groupe $C^6H^5-CH=$ la résistance qu'éprouve la fonction CAz, puisque, lorsque l'on traite avec les mêmes réactifs les dérivés de l'acide cyanacétique, la saponification est immédiate; j'ai fait plusieurs expériences pour vérifier ce fait. J'ai constaté qu'il suffisait de faire passer pendant quelques minutes un courant de gaz chlorhydrique dans la solution d'acide cyanacétique pour obtenir une quantité abondante de chlorhydrate d'ammoniaque et du malonate d'éthyle.

FORME CRISTALLINE DU PHÉNYLCYANACRYLATE DE MÉTHYLE.

Le phénylcyanacrylate de méthyle cristallise en prismes tabulaires clinorhombiques, généralement incomplètement formés par suite d'une macle par pénétration, la plupart des cristaux ne présentent que les faces prismatiques p et m (*fig. 1*), quelquefois une hémi-pyramide postérieure d'indice $b^{\frac{1}{2}}$ (*fig. 2*) et un orthopinacoïde h^1 . Les faces des cristaux sont, en général, un peu striées

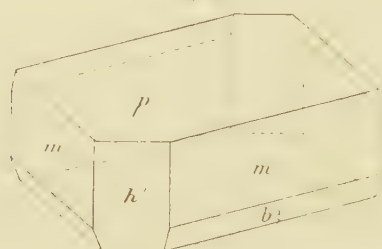
parallèlement aux arêtes du prisme. Les mesures des angles ont été effectuées au laboratoire de M. Friedel avec le

Fig. 1.



concours gracieux de mon ami et collègue M. Freundler, à qui je présente tous mes remerciements.

Fig. 2.



Angle du prisme = $98^{\circ}37'$.

$$a : b : c \\ 15023 : 11 : 23610.$$

$$\begin{array}{ll} pm & (001) : (110) = 85,12^{\circ} \\ mb^{\frac{1}{2}} & (110) : (111) = 20,3 \\ \rho h^1 & (100) : (001) = 81,29 \\ mm & (110) : (110) = 112,6 \\ h_1 b^{\frac{1}{2}} & (100) : (111) = 60,48 \end{array}$$

ACTION DU GAZ AMMONIAC SUR L'ÉTHÉR ÉTHYLIQUE
DE L'ACIDE PHÉNYLCYANACRYLIQUE.

Le gaz ammoniac se combine avec le phénylcyanacrylate d'éthyle en solution alcoolique; le liquide s'échauffe pen-

dant la réaction et laisse déposer en se refroidissant un corps très nettement cristallisé. Celui-ci est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique, etc. On le purifie facilement en le faisant cristalliser plusieurs fois, soit dans l'alcool, soit dans le benzène; son point de fusion est 187° .

Chauffé quelques degrés au-dessus de son point de fusion, il se décompose en perdant de l'ammoniaque; le résidu prend alors un aspect gommeux et devient incristallisable.

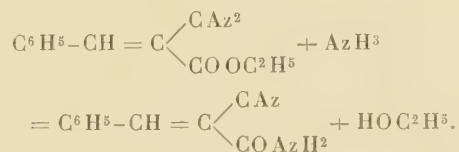
Analyse élémentaire.

	Analyses.	
	I.	II.
Matière desséchée à 100°	0,3215	0,3794
CO ²	0,8331	1,0002
H ² O.....	0,1325	0,1804

Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°	0,2498	0,2137
N.....	25 ^{re}	22 ^{re}
Température.....	24°	22°
Pression atmosphérique.....	762 ^{mm}	763 ^{mm}

J'avais pensé tout d'abord que j'avais obtenu l'amide correspondante à l'éther phénylcyanacrylique qui aurait pris naissance d'après l'équation



Nous allons voir que l'analyse ne coïncide pas avec cette manière de voir.

	Nombres trouvés à l'analyse.	
	I.	II.
C pour 100	70,67	71,25
H » 	4,57	5,23
Az » 	11,25	11,69
O calculé par différ..	13,51	11,83
	100,00	100,00
Calculé pour C ¹⁰ H ⁸ Az ² O.		
C pour 100		69,76
H » 		4,55
Az » 		16,39
O » 		9,30
		100,00

Il fallait donc déterminer la constitution de ce composé.

Afin de rechercher si le corps contenait le groupe OC^2H^5 , j'ai traité par l'ammoniaque, dans les mêmes conditions, l'éther méthylique correspondant. On obtient un composé différent du premier. Donc les groupes OC^2H^5 , OCH^3 entrent en combinaison et les corps qui ont pris naissance sont donc plus complexes que je ne l'avais supposé. J'ai pris la grandeur moléculaire de la combinaison de l'ammoniaque avec l'éther éthylique par la méthode cryoscopique.

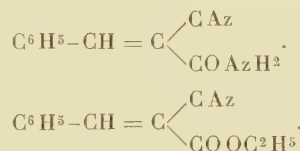
Matière desséchée à 100	1,2892
Acide acétique glacial	50
Point de fusion de l'acide acétique glacial	15,71
Point de fusion de l'acide acétique après l'introduction de la ma- tière	15,43
Différence du point de fusion	0,28

$$\text{Poids moléculaire} = \frac{39 \times 100 \times 1,2892}{0,28 \times 50} = 359.$$

Action de l'eau en tubes scellés. — Ce composé, chauffé avec de l'eau à la température de 180°-200° en tubes scellés pendant quelques heures, se décompose; le liquide est alors formé de deux couches : l'une possède une forte odeur d'amandes amères et forme une combinaison hydrazinique fondant à 152° : c'est donc de la benzaldéhyde.

L'autre portion est une solution aqueuse qui, évaporée au bain-marie, donne un résidu cristallin qui est du malonate d'ammoniaque. En effet, ce corps laisse dégager de l'ammoniaque à froid lorsqu'on le traite par une solution de potasse. Traité par l'acide chlorhydrique et épuisé ensuite par l'éther, il se forme des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque et l'éther abandonne par évaporation des cristaux d'acide malonique fondant à 135°.

Parmi les combinaisons que l'on puisse imaginer de l'ammoniaque et de l'éther phénylcyanacrylique, la seule qui correspond à l'analyse et le poids moléculaire trouvés, et qui s'accorde avec les propriétés du composé, est la suivante :



Trouvé à l'analyse.		Calculé pour C ²⁰ H ¹⁹ Az ³ O ³ = 373.	
C pour 100.....	70,67	C pour 100...	70,77
H »	5,23	H » ...	5,09
Az »	11,25	Az » ...	11,26
O calculé par différ.	13,51	O » ...	12,88
	100,00		100,00

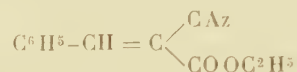
Poids moléculaire = 359.

Poids moléculaire = 373.

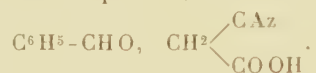
Le corps qui aurait pris naissance serait donc formé de 1 molécule d'éther unie à 1 molécule d'amide.

J'avais pensé qu'en traitant le corps par un grand excès d'ammoniaque, j'obtiendrais un autre composé qui serait alors l'amide correspondant à l'éther employé, mais dans ces conditions on n'observe plus alors que des produits incristallisables et décomposables à la distillation.

On comprend facilement que, par l'action de l'eau en tubes scellés, ce corps se décompose en benzaldéhyde et malonate d'ammoniaque. En effet, l'éther

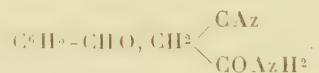


se scinde à l'endroit de la double liaison en fixant les éléments de l'eau et donne de l'aldéhyde et de l'acide cyanacétique, l'éther étant saponifié,



Le groupe CAz de l'acide cyanacétique se transforme par hydratation en groupe carboxyle et ammoniaque. Le résultat de la réaction de l'eau sur la molécule d'éther est donc la formation de benzaldéhyde et de malonate d'ammoniaque.

Quant à la molécule d'amide, la transformation est la même; la scission se fait comme dans le cas précédent à l'endroit de la double liaison: il se forme d'une part de la benzaldéhyde et de la cyanacétamide



Sous l'influence de l'eau, les groupes CAz et COAzH² se saponifient en se transformant en groupes carboxyles et l'ammoniaque qui a pris naissance se combine aux fonctions acides pour donner du malonate d'ammoniaque.

Nous ne savons pas de quelle façon ces 2 molécules peuvent s'unir. La stabilité du composé formé ne semble pas indiquer une combinaison moléculaire et les efforts

que j'ai faits dans le but de représenter ce corps par une figure schématique ne m'ont rien donné de positif. Cependant il existe probablement des composés isomériques, et M. Carrick ⁽¹⁾ a décrit une combinaison analogue dont le point de fusion est 168°, corps qui n'est certainement pas identique avec celui que j'ai décrit, dont le point de fusion est de 187°.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE PHÉNYLCYANACRYLIQUE.

L'acide azotique ordinaire attaque assez difficilement l'acide phénylcyanacrylique, mais l'acide azotique fumant l'oxyde énergiquement, surtout à température élevée, en produisant un dégagement abondant de vapeur d'hypoazotide. Lorsque l'oxydation est terminée, un corps cristallisé soluble dans l'alcool se dépose par refroidissement, fondant à 238°, qui présente la composition de l'acide paranitrobenzoïque.

Combustion.

Matière desséchée à 100°.....	0,2568
CO ²	0,4660
H ² O.....	0,0834

Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°.....	0,2145
Az.....	16 ^{cc} ,02
Pression atmosphérique.....	758 ^{mm}
Température.....	23°

Trouvé.		Calculé	
à l'analyse.		pour	
		C ⁷ H ⁵ AzO ⁴ .	
C pour 100.....	49,46	C pour 100.....	50,29
H »	3,68	H »	2,99
Az »	8,40	Az »	8,39
O calculé par différ.	38,46	O »	38,33
	100,00		100,00

(1) *Journal für praktische Chem.*, mai 1890.

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE
PHÉNYLCYANACRYLIQUE.

L'action du perchlorure de phosphore sur l'acide phénylcyanacétylique est très lente: c'est à peine s'il se produit une réaction sensible à la température du bain-marie, mais, en prolongeant l'action de la chaleur, on obtient un liquide composé d'oxychlorure de phosphore et de chlorure benzylidène cyanacétyle. Je ne suis pas parvenu à obtenir ce corps pur; mais, si l'on décompose par l'eau le mélange d'oxychlorure de phosphore et de chlorure d'acide, on régénère l'acide phénylcyanacrylique fondant à 180°. Si on le décompose par l'alcool éthylique, on obtient le phénylcyanacrylate d'éthyle fondant à 50°.

Comme le perchlorure de phosphore paraissait avoir une action particulière sur cet acide, j'avais entrepris d'en étudier l'action d'une façon générale sur les acides cyanés. J'avais obtenu quelques résultats dont voici le résumé.

M. Mulder⁽¹⁾ avait tenté de préparer le chlorure de cyanacétyle en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide cyanacétique.

Comme le produit obtenu était très instable et ne pouvait être purifié par distillation, il essaya de l'isoler d'une autre façon. Ce corps étant très peu soluble dans le sulfure de carbone, il précipita, par ce moyen, une huile possédant les caractères d'un chlorure d'acide.

En effet, ce corps réagit sur l'urée avec élimination d'acide chlorhydrique et production de cyanacétylurée.

Ce chlorure d'acide se décompose spontanément avec production de gaz chlorhydrique et se transforme en une masse brune amorphe qui fut signalée par Mulder.

J'avais entrepris d'étudier ces produits de décomposi-

(¹) MULDER, *Soc. chim.*, 1878, p. 529.

tion; j'avais remarqué que le corps perdait lentement de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelques mois, la masse brune était devenue jaune et ne dégagait plus d'acide chlorhydrique : la réaction semblait terminée; le produit fut épuisé par l'éther et celui-ci, par évaporation, abandonna des cristaux blancs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans le benzène.

Ce corps ne fond pas, il se décompose au-dessus de 250° ; mais la forme cristalline nette semble indiquer que l'on est en présence d'une espèce chimique définie.

Ce corps contient du carbone, de l'oxygène, de l'azote et du chlore.

Analyse élémentaire.

Matière desséchée à 100°	0,4110
CO ₂	0,6259
H ² O.....	0,0540
C... ..	41,52
H pour 100.....	1,45

Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°	0,2065
Az.....	29 ^{cc} , 7
Az pour 100.....	1604
Pression atmosphérique.....	756 ^{mm}
Température.....	24 ^o , 5

Dosage de chlore.

Matière desséchée à 100°	0,3247
AgCl.....	0,2780
Cl pour 100.....	21,17

D'après cette analyse, on peut donner à ce corps la formule suivante : C⁶H³Cl Az²O², dont la théorie indique les nombres suivants :

C pour 100.....	42,22
H »	1,75
Az »	16,42
Cl »	20,8

Ce corps a la propriété de donner des sels métalliques cristallisables avec les bases; le sel d'argent donne, avec les iodures de méthyle et d'éthyle, des éthers cristallisés. Cette propriété caractérise dans ce composé la présence d'un groupe CO^2H . D'ailleurs, ce corps est franchement acide au tournesol et décompose les carbonates avec dégagement d'acide carbonique. Ce composé, traité au bain-marie par une solution de potasse aqueuse à 36°B. , se décompose en dégageant de l'ammoniaque; le produit de la réaction n'abandonne rien à l'éther. La solution aqueuse, évaporée au bain-marie, donne un résidu cristallin composé d'acétate de potasse, de carbonate de potasse et de chlorure de potassium.

L'acétate de potasse a été caractérisé en traitant une portion de résidu salin par l'acide sulfurique et l'alcool éthylique. Dans ces conditions, il se développe une odeur franche d'éther acétique.

Pour caractériser la présence du chlorure, on dissout une partie du résidu dans l'eau acidulée par l'acide azotique et l'on traite par l'azotate d'argent; on obtient un précipité de chlorure d'argent. Quant à l'acide carbonique, il suffit de traiter le résidu par un acide quelconque pour en constater la présence : il se produit une vive effervescence caractéristique.

Ce corps ne fixe pas le brome, mais si l'on fait réagir cet élément à la température du bain-marie, en solution aqueuse, il se dégage de l'acide bromhydrique; il se produit, en même temps, du gaz carbonique. On obtient, par refroidissement, un mélange de cristaux formé de bromhydrate d'ammoniaque et d'un corps cristallisé fondant à 118° . On les sépare facilement, car le composé organique est très peu soluble dans l'eau.

Si l'on fait réagir le brome pendant un temps plus long, la proportion du corps fondant à 118° diminue, le bromhydrate d'ammoniaque augmente en quantité. On arrive

même à ne plus avoir que du bromhydrate d'ammoniaque, en même temps que le dégagement d'acide carbonique et d'acide bromhydrique devient plus abondant.

Le corps fondant à 118° est blanc, soluble dans l'alcool et le benzène et se présente sous forme de tables minces, à odeur camphrée.

Combustion.

Matière desséchée à 100°	0,2835
CO ²	0,1852
H ² O	0,0568

Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°	0,2255
N ₂	10 ^{cc} ,9
Pression atmosphérique	756 ^{mm}
Température	20 ^o

Dosage de chlore et de brome.

Matière desséchée à 100°	0,3525
AgBr + Ag Cl	0,6973
Perte de poids après transformation en chlorure d'argent	0,1200

Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ³ H ⁴ ClBr ² Az.	
C pour 100	17,88	C pour 100	18,35
H »	2,23	H »	1,53
Az »	5,50	Az »	5,35
Cl »	13,34	Cl »	13,58
Br »	61,46	Br »	61,19
	100,41		100,00

Ces nombres nous conduisent à la formule suivante :



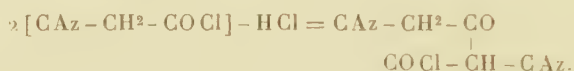
Ne pouvant établir la constitution de ce corps, j'en avais abandonné l'étude lorsque les propriétés de l'acide phé-

nylcyanacrylique vinrent m'éclairer sur sa constitution.

On sait que, dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide cyanacétique, il se forme transitoirement du chlorure de cyanacétyle; ce fait est prouvé par la synthèse de la cyanacétylurée de Mulder; il est donc probable que le corps obtenu est un produit de décomposition du chlorure de cyanacétyle.

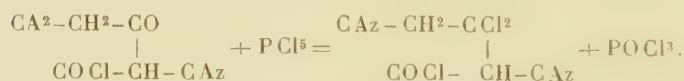
Or il possède la formule $C^6H^3ClAz^2O^2$ et l'expérience montre qu'il prend naissance lorsque le chlorure de cyanacétyle a perdu une certaine quantité de gaz chlorhydrique.

J'ai pensé que 2 molécules de chlorure de cyanacétyle réagissaient de la façon suivante pour donner un corps à fonction acétonique :

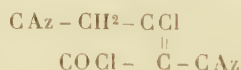


Comme l'a montré M. Friedel, les acétones ont la propriété, quand on les traite par le perchlorure de phosphore, de perdre leur oxygène qui est remplacé par 2 atomes de chlore.

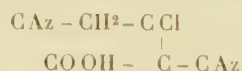
De même, ce corps acétonique, traité par le perchlorure de phosphore, devra réagir de la façon suivante :



Ce composé est instable, il perd facilement les éléments de l'acide chlorhydrique et donne le corps suivant :



qui, traité par l'eau, se convertit en acide



La formule de ce corps coïncide avec les nombres indiqués par l'analyse.

Lorsque l'on traite ce corps par le brome en présence de l'eau à la température de l'ébullition, il y a oxydation et fixation de brome, la molécule s'est d'abord scindée à l'endroit de la double liaison, de la même façon que dans les corps que nous avons déjà étudiés, puis les groupes *nitriles* sont détruits, le carbone disparaît à l'état d'acide carbonique et il ne reste plus que du bromhydrate et du chlorhydrate d'ammoniaque. Si l'on arrête la réaction avant que la molécule soit complètement détruite, on obtient le corps



Bien que cette formule ne soit que probable et qu'un grand nombre de réactions pour l'établir d'une façon définitive soit nécessaire, je me suis permis cette digression à cause des réactions complexes que j'ai obtenues dans l'action du perchlorure de phosphore que je me propose d'étudier dans la suite avec les autres chlorures des acides cyanés.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE PHÉNYLCYANACRYLIQUE.
TRANSFORMATION EN NITRILE CINNAMIQUE.

Nitrile cinnamique



Nouvelle nomenclature : 3 phénylpropène nitrile.

L'acide phénylcyanacrylique fond à 180°. Si l'on élève la température quelques degrés au-dessus de son point de fusion, on observe un dégagement gazeux. Ce gaz a la propriété d'éteindre les corps en combustion, il trouble l'eau de chaux et la solution de chlorure de baryum ammoniacal; ce gaz est de l'acide carbonique. En même

temps, le corps devient liquide et se transforme en nitrile cinnanique



On fait cette opération dans le vide; on maintient la température vers 185°-190° dans un bain d'huile; lorsque l'acide carbonique s'est dégagé, le liquide distille vers 252°-256°. On rectifie le produit obtenu. Ce corps bout à 158°-159° sous une pression de 280^{mm} et à 254°-256° sous une pression de 760^{mm}.

Combustion.

Matière.....	0,1741
CO ²	0,5378
H ² O.....	0,0888

Dosage d'azote.

Matière.....	0,1824
Az.....	18 ^{cc} ,2
Pression atmosphérique.....	758 ^{mm}
Température.....	18°

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ⁶ H ⁵ Az.
C pour 100.....	84,24	C pour 100.....	83,72
H ».....	5,66	H ».....	5,42
Az ».....	1,48	Az ».....	10,85
	100,38		100,99

Propriétés. — Le nitrile cinnamique est un corps liquide bouillant à 254°-256°.

Il est incolore quand il est pur, il possède une saveur piquante et produit une vésication sur la peau; son odeur rappelle celle de la cannelle, mais elle est beaucoup moins aromatique; il ne s'altère pas à l'air ni à la lumière.

Sa densité est de 1,037.

Densité du nitrile cinnamique.

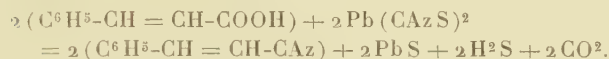
Poids du liquide à 0°.....	0,8241
Poids du même volume d'eau à 0°..	0,7941
Densité.....	$\frac{0,8241}{0,7941} = 1,037$

Le nitrile cinnamique avait été obtenu par Rossun en 1866 (¹), en faisant agir le perchlorure de phosphore sur la cinnamide; la réaction est la suivante



La cinnamide s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de cinnamyle. La cinnamide chauffée avec le perchlorure de phosphore donne un résidu que l'on traite par la potasse et qui se convertit en nitrile cinnamique.

Quelques années plus tard, Krüss (²) l'obtient dans l'action du sulfocyanure de plomb sur l'acide cinnamique



On chauffe au réfrigérant ascendant le mélange bien sec des deux corps: la réaction commence à la température de fusion de l'acide cinnamique; lorsque le dégagement de gaz diminue notablement, on distille. Le produit est agité avec une solution faible de soude caustique, afin de le débarrasser de l'acide cinnamique entraîné; il est ensuite repris par l'éther et soumis à une distillation fractionnée.

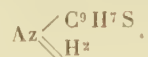
Action de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque. —

La solution alcoolique du nitrile cinnamique, saturée de gaz hydrogène sulfuré, puis additionnée d'ammoniaque,

(¹) ROSSUN, *Zeitschrift*, 1866, p. 362.

(²) *Berichte*, t. XVII, p. 708.

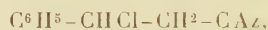
donne la sulfocinnamide. Ce corps fond à 112°; il est soluble dans l'eau, cristallise en lamelles jaunes et possède la formule



ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE EN SOLUTION AQUEUSE
SUR LE NITRILE CINNAMIQUE.

Si l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange de nitrile cinnamique et d'eau maintenu à la température de l'ébullition, le groupe CAz se saponifie avec production de chlorhydrate d'ammoniaque; l'acide cinnamique cristallise par refroidissement. Ce corps, purifié par cristallisation dans l'alcool, fond à 134°.

Cette saponification est lente et difficile à effectuer; l'acide chlorhydrique paraît former d'abord avec le nitrile la combinaison suivante :



laquelle se détruit à une température plus élevée. Après avoir fait passer pendant plusieurs heures un courant de gaz chlorhydrique dans la solution bouillante, le nitrile disparaît et laisse déposer, par refroidissement, des aiguilles d'acide cinnamique.

Analyse élémentaire.

Matière desséchée à 100°.....	0,2337
H ² O.....	0,1220
CO ²	0,6215
C.....	72,509
H pour 100.....	5,79

Théorie
pour



C.....	72,47
H pour 100	5,405

ACTION DE LA POTASSE EN SOLUTION AQUEUSE SUR LE NITRILE CINNAMIQUE.

Lorsque l'on fait chauffer au bain-marie le nitrile cinnamique avec une solution de potasse à 36° B., on opère la saponification avec dégagement d'ammoniaque; un produit cristallisé qui n'est autre que le cinnamate de potasse prend naissance au sein de la liqueur. Ce précipité, traité par une solution d'acide chlorhydrique, donne une liqueur acide qui abandonne à l'éther de l'acide cinnamique cristallisé fondant à 133°-134°.

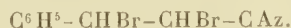
Analyse élémentaire.

Matière desséchée à 100°.....	0,2072
CO ²	0,5513
H ²	0,0980
C pour 100.....	72,56
H » 	5,15

Le nitrile cinnamique possède donc, comme les autres nitriles, la propriété d'être saponifié par l'acide chlorhydrique et la potasse en solution aqueuse pour donner l'acide correspondant.

Nous avons vu qu'un léger excès de lessive alcaline suffisait pour décomposer l'acide phénylcyanacrylique en opérant la scission de la molécule. Dans le cas du nitrile cinnamique, cette réaction est différente : on peut chauffer pendant un temps très long sans opérer aucune décomposition; la disparition du groupe CO² a donc augmenté la stabilité de la molécule.

ACTION DU BROME SUR LE NITRILE CINNAMIQUE.

Nitrile phényldibromopropionique.

Nouvelle nomenclature : 3 bibromo, 3 phénylpropane nitrile.

Le brome se fixe directement à froid sur le nitrile cinnamique et donne le nitrile phényldibromopropionique.

Si l'on ajoute un excès de brome, celui-ci est sans action à froid, mais, à température élevée, il se forme des produits de substitution avec départ d'acide bromhydrique.

Pour obtenir le nitrile phényldibromopropionique, il convient de traiter le nitrile cinnamique par la quantité théorique de brome, puis on expose le produit de la réaction sous une cloche à vide. Ce corps ne peut être purifié par distillation, car il se décompose à chaud avec production d'acide bromhydrique.

Dosage de brome.

Matière desséchée dans le vide.	0,2242
AgBr.....	0,2892
Br.....	0,12505
Br pour 100.....	57,88

Théorie
pour



Br pour 100.....	55,36
------------------	-------

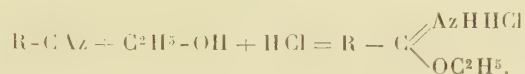
Ce nitrile se présente sous forme d'un liquide épais, jaunâtre, sans odeur très prononcée. Traité en solution aqueuse par un courant d'acide chlorhydrique à chaud, il se saponifie en produisant du chlorhydrate d'ammoniaque et le nitrile se transforme en une matière gommeuse, insoluble dans l'eau. Cette matière, reprise par l'alcool, cristallise; on la purifie par plusieurs cristallisations successives et l'on obtient des cristaux fondant à 195°. Ce point de fusion est identique avec celui de l'acide phényldibromopropionique.

ACTION DE L'ALCOOL ABSOLU SUR LE NITRILE CINNAMIQUE
EN PRÉSENCE DE GAZ CHLORHYDRIQUE.

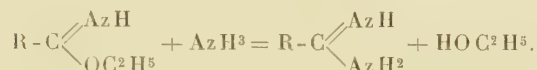
J'ai recherché si l'on pouvait appliquer au nitrile cinnamique la réaction de M. Pinner (1).

(1) PINNER, *Berichte*, t. XVI, p. 354, 1644.

M. Pinner traite d'une façon générale les nitriles par l'alcool en proportions équimoléculaires, puis il fait passer dans le mélange un courant de gaz chlorhydrique sec. Il a obtenu ainsi des éthers imidés qui prennent naissance d'après la réaction suivante :



Ces corps, traités par l'ammoniaque alcoolique, se transforment en amidines, et l'alcool est régénéré :



J'ai traité dans les mêmes conditions le nitrile cinnamique.

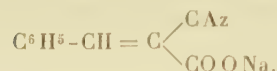
12^{gr},9 de nitrile cinnamique ont été introduits dans un matras avec 4^{gr},6 d'alcool absolu ; on fait passer dans le mélange un courant de gaz chlorhydrique bien sec.

En opérant à froid, comme M. Pinner l'a indiqué, on n'observe pas de réaction sensible ; mais, si l'on chauffe le mélange, il se produit une combinaison qui ne possède plus les propriétés du nitrile cinnamique.

J'ai traité le produit de la réaction par l'ammoniaque alcoolique afin de transformer en amidine correspondante la combinaison que je supposais être l'imido-éther correspondant.

On obtient en effet très peu de chlorhydrate d'ammoniaque et un produit huileux.

Ce composé, traité par le bichlorure de platine, donne un chloroplatinate cristallisé, fondant vers 150°, soluble dans l'alcool.

Phénylcyanacrylate de sodium

L'acide phénylcyanacrylique forme avec les bases des sels cristallisés. Lorsqu'on traite la solution alcoolique de cet acide par une solution alcoolique de soude, il se forme un précipité de phénylcyanacrylate de sodium.

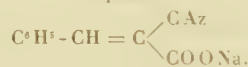
On peut préparer ce sel beaucoup plus facilement en formant directement le produit de condensation de l'aldéhyde avec le cyanacétate de sodium.

Ce sel est blanc, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, se présentant sous forme de petites aiguilles

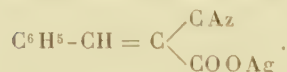
répondant à la formule $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CAz} \\ \text{COONa} \end{matrix}$.

Matière desséchée à 100°.....	0,2760
SO ³ Na ²	0,1003
Na.....	0,0324
Na pour 100.....	11,74

Théorie
pour



Na pour 100.....	11,78
------------------	-------

Phénylcyanacrylate d'argent

On prépare ce sel en traitant une solution de phénylcyanacrylate de sodium par une solution d'azotate d'argent; il se produit un précipité blanc amorphe. Celui-ci est séparé du liquide et dissous dans l'alcool; le phénylcyanac-

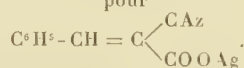
crylate d'argent cristallise en petites aiguilles microscopiques.

Ce sel, traité par les iodures alcooliques, se transforme en éthers correspondants.

Analyse.

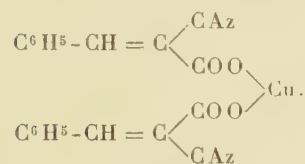
Matière desséchée à 100°.....	0,2196
Ag.....	0,0839
Ag pour 100.....	38,205

Théorie
pour



Ag pour 100.....	38,57
------------------	-------

Phénylcyanacrylate de cuivre



On obtient ce sel en traitant une solution de phénylcyanacrylate de sodium par une solution de sulfate de cuivre; le phénylcyanacrylate de cuivre très peu soluble dans l'eau se précipite. Quoique peu soluble dans l'eau, on peut l'obtenir cristallisé en belles aiguilles en le faisant dissoudre dans l'eau bouillante.

C'est un sel bleu se décomposant vers 200°.

Analyse.

Matière desséchée dans le vide..	0,3865
Matière desséchée à 100°.....	0,3865
Cu O.....	0,0748
Cu.....	0,0596
Cu pour 100.....	15,42

Théorie pour $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{CuO}^4$.

Cu pour 100.....	15,53
------------------	-------

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ACIDE CYANACÉTIQUE SUR LES ALDÉHYDES
SUBSTITUÉES.

PRÉPARATION DES ALDÉHYDES TOLUÏQUES.

J'ai établi que l'acide cyanacétique se combine aux aldéhydes pour donner l'acide phénylcyanacrylique, et que cet acide est susceptible de perdre les éléments de l'acide carbonique pour se transformer en nitrile cinnamique. Afin de vérifier si cette propriété est générale, j'ai étudié l'action de l'acide cyanacétique sur les aldéhydes toluïques.

Pour réaliser ces expériences, j'ai dû préparer des aldéhydes toluïques en grande quantité; j'ai étudié les différents procédés de préparation des aldéhydes aromatiques.

Les deux plus importants sont :

1° Celui de MM. Grimaux et Lauth; il consiste à traiter le carbure par le chlore, et à décomposer le dérivé chloré obtenu par une solution d'azotate de plomb ou d'acide azotique étendu;

2° Le procédé de M. Étard qui consiste à traiter le carbure par le chlorure de chromyle en solution sulfocarbonique, et à décomposer par l'eau le dérivé organométallique obtenu dans ces conditions.

Le premier de ces procédés, appliqué par M. Gundelach pour l'aldéhyde méatoluïque, a donné 19 pour 100 de rendement.

Celui de M. Étard donne facilement 60 pour 100.

Je me suis arrêté à ce dernier procédé.

Je témoigne toute ma reconnaissance à MM. Étard et Brochet qui m'ont guidé dans cette opération. Nous avons modifié le procédé suivi jusqu'alors : nous avons évité de dessécher le précipité organométallique et nous avons

remplacé pour les épuisements l'éther par le sulfure de carbone.

Voici le procédé que nous avons adopté :

On décompose directement par l'eau, contenant en solution 10 pour 100 de bisulfite de sodium, le précipité organométallique imbibé de sulfure de carbone ; lorsque la décomposition est complète, on introduit le produit liquide dans un appareil à décantation, on agite, on décante le sulfure de carbone. On réunit les liqueurs, on distille, et le résidu est rectifié ; la portion passant vers 200° est composée d'aldéhyde toluïque.

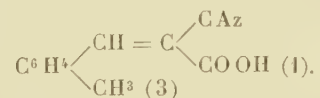
Il faut avoir soin, dans ces opérations, d'ajouter le chlorure de chromyle par petites portions dans la solution de xylène, celles-ci étant très étendues, 20 pour 1000 environ, et d'attendre, avant d'ajouter une nouvelle portion, que la précédente soit décolorée. Il faut quelquefois un temps très long pour produire cette décoloration.

La réaction se fait assez facilement avec l'orthoxylène ; avec le paraxylène, elle est beaucoup plus longue ; mais, avec le métaxylène, il faut attendre plusieurs jours avant d'obtenir la décoloration. Il est nécessaire de prendre ces précautions à cause des explosions qui peuvent résulter de leur oubli.

Ce procédé a l'avantage de n'exiger que très peu de manipulations et d'éviter l'emploi de l'éther.

ACTION DE L'ACIDE CYANACÉTIQUE SUR L'ALDÉHYDE MÉTATOLUIQUE.

Acide métacrésylecyanacrylique



Nouvelle nomenclature : acide, 2 nitrile, 3 métacrésyle propénoïque.

L'aldéhyde métatoluique réagit sur l'acide cyanacétique à la température de 150°-160° pour donner l'acide métatoluique.

crésylecyanacrylique



Pour préparer cet acide, on fait réagir l'acide cyanacétique sur un léger excès d'aldéhyde toluïque; on chauffe jusqu'à ce que la réaction soit amorcée comme avec l'aldéhyde benzylique : la masse cristallise par refroidissement.

On purifie le corps par cristallisation dans l'alcool.

On peut ainsi traiter le cyanacétate de sodium par l'aldéhyde toluïque vers 160° : il se forme du crésylecyanacrylate de sodium; on dissout ce sel dans l'eau et l'on en précipite le corps par un acide minéral. L'acide crésylecyanacrylique est insoluble dans l'eau, il se dépose. On le reprend par l'alcool et on le fait cristalliser.

Cet acide est blanc, sans odeur; il est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et le benzène; il fond à 156°.

Ce corps possède la constitution que j'indique par sa formule; en effet, j'ai observé qu'il se formait avec élimination d'eau; l'analyse et le poids moléculaire ne permettent d'ailleurs d'élever aucun doute sur cette question.

Combustion.

Matière desséchée à 100°.....	0,2355
CO ²	0,6092
H ² O.....	0,0979

Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°.....	0,2258
Az.....	15 ^{cc} ,1
Pression atmosphérique.....	758 ^{mm}
Température.....	20°

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour $C^{11}H^9AzO^2$.
C pour 100	70,55	C pour 100	70,58
H »	4,55	H »	4,81
Az »	7,59	Az »	7,49
O calculé par différ. .	17,31	O	17,12
	100,00		100,00

De plus, la détermination du poids moléculaire par la méthode de Raoult indique que le corps n'est pas un polymère.

Détermination du poids moléculaire.

Matière desséchée à 100°	0,9539
Acide acétique	50 ^{er}
Point de congélation de l'acide acé- tique	15°, 86
Point de congélation de l'acide acé- tique contenant la substance en dissolution	15°, 45
Abaissement moléculaire	0,41
PM = $\frac{39 \times 100 \times 0,9539}{0,41 \times 50}$	181
Théorie pour $C^{11}H^9AzO^2$	187

ACTION DE LA POTASSE EN SOLUTION AQUEUSE SUR L'ACIDE
MÉTACRÉSYLCYANACRYLIQUE.

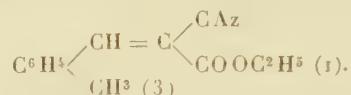
Lorsqu'on chauffe au bain-marie l'acide crésylcyana-
crylique avec une solution de potasse à 36° B., il se
dégage de l'ammoniaque, et la molécule est détruite. On
observe, à la fin de l'expérience, la formation d'un préci-
pité blanc cristallin. Celui-ci traité par un acide, et la li-
queur épuisée par l'éther, donne de l'acide toluïque
fondant à 105°.

La réaction est donc analogue à celle que nous avons
observée pour l'acide phénylcyanacrylique.

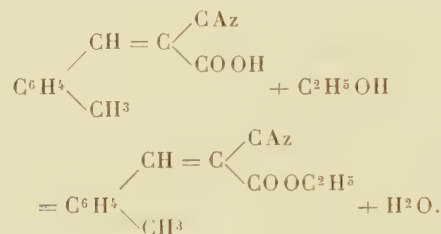
J'ai déjà parlé de l'action de la potasse aqueuse sur
l'acide phénylcyanacrylique. J'ai expliqué que la solution

alcaline détruisait la molécule en fixant les éléments de l'eau et régénérât l'aldéhyde correspondante et l'acide cyanacétique. L'eau en tubes scellés agit de la même façon; mais, comme l'aldéhyde qui prend naissance dans ces conditions est très facilement oxydable, on n'observe que l'acide toluïque correspondant.

Métacrésylcyanacrylate d'éthyle



L'alcool éthylique réagit sur l'acide crésylcyanacrylique en solution chlorhydrique pour donner l'éther éthylique de cet acide



Cet éther se dépose sous forme de longues aiguilles, insolubles dans l'eau, mais très solubles dans l'alcool et le benzène; il fond à 85°.

On l'obtient aussi par l'action de l'iodure d'éthyle sur le crésylcyanacrylate d'argent.

Cet éther, étant beaucoup plus soluble dans l'alcool et le benzène que le phénylcyanacrylate d'éthyle, cristallise moins facilement. Tandis que ce dernier laisse déposer spontanément de belles aiguilles prismatiques, il est nécessaire, pour obtenir l'autre, de concentrer la solution alcoolique jusqu'à consistance sirupeuse et de l'abandonner pendant un temps plus ou moins long au repos dans un endroit frais.

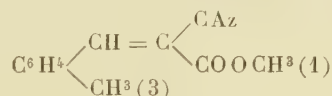
Combustion.

Matière desséchée dans le vide....	0,2022
CO ²	0,5374
H ² O	0,1235

Dosage d'azote.

Matière desséchée dans le vide....	0,3123
Az.....	18 ^{cc} ,8
Pression atmosphérique	750 ^{mm}
Température.....	21°,5

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹³ H ¹³ AzO ² .
C pour 100.....	72,48	C pour 100.....	72,51
H »	6,78	H »	6,05
Az »	6,76	Az »	6,52
O calculé par différ..	13,98	O	14,88
	100,00		100,00

Métacrésylcyanacrylate de méthyle

Ce corps s'obtient de la même façon que le précédent, mais en remplaçant l'alcool éthylique par l'alcool méthylique. On obtient de fines aiguilles insolubles dans l'eau; l'alcool les dissout en toute proportion; on fait cristalliser le corps dans le benzène qui le dissout moins facilement; il fond à 95°. On peut aussi l'obtenir dans l'action de l'iodure de méthyle sur le métacrésylcyanacrylate d'argent.

Combustion.

Matière desséchée dans le vide...	0,2662
CO ²	0,6965
H ² O	0,1351

Dosage d'azote.

Matière desséchée dans le vide...	0,2656
Az.....	18 ^{cc}
Pression atmosphérique.....	762 ^{mm}
Température.....	25°

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour $C_9H_9N_3O_2$.
C pour 100.....	71,35	C pour 100.....	71,65
H » 	5,63	H » 	5,47
Az » 	7,58	Az » 	6,96
O calculé par différ.	15,44	O » 	15,92
	100,00		100,00

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE CRÉSYLCYANACRYLIQUE.
TRANSFORMATION EN NITRILE MÉTAMÉTHYLCINNAMIQUE.

L'acide crésylcyanacrylique fond à 95°.

Lorsque l'on élève la température au-dessus de son point de fusion, il se dégage de l'acide carbonique et le corps devient liquide. Ce liquide, rectifié dans le vide, passe à la distillation vers 170° sous une pression de 30^{mm}. Ce corps est le nitrile métaméthylcinnamique; il est insoluble dans l'eau et possède une odeur aromatique; sa densité est de 1,03.

Détermination de la densité.

Poids de liqueur à 0°.....	0,8244
Poids du même volume d'eau.....	0,7941
Densité = $\frac{0,8244}{0,7941}$	1,038

Combustion.

Matière.....	0,2215
CO ₂	0,6796
H ₂ O.....	0,1963

Dosage d'azote.

Matière.....	0,2564
Az.....	0,016
Pression atmosphérique.....	758 ^{mm}
Température.....	24

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹⁰ H ⁸ Az.
C pour 100.....	83,63	C pour 100.....	83,91
H »	6,33	H »	6,29
Az »	9,77	Az »	9,78
	<u>99,73</u>		<u>99,98</u>

ACTION DE LA POTASSE EN SOLUTION AQUEUSE SUR LE NITRILE
MÉTAMÉTHYLCINNAMIQUE.

Le nitrile métaméthylcinnamique, traité par la potasse en solution aqueuse au bain-marie, se saponifie. On chauffe tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, puis on sature la liqueur par l'acide chlorhydrique et l'on épuise par l'éther. L'éther desséché et évaporé abandonne un corps cristallin fondant à 110°-111°, qui n'est autre que l'acide métaméthylcinnamique.

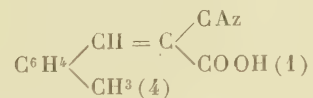
Analyse élémentaire.

Matière desséchée à 100°.....	0,1486
CO ²	0,4035
H ² O.....	0,0837

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹⁰ H ¹⁰ O ² .
C pour 100.....	74,05	C pour 100.....	74,08
H »	6,25	H »	6,17
O calculé par différ.	19,70	O »	19,75
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

ACTION DE L'ACIDE CYANACÉTIQUE SUR L'ALDÉHYDE PARATOLUIQUE.

Acide paracrésylecyanacrylique



Nouvelle nomenclature : acide, 2 nitrile, 3 paracrésyl propénoïque.

Lorsque l'on fait chauffer l'acide cyanacétique avec l'aldéhyde paratoluique, la réaction est analogue aux précé-

dentes : on obtient l'acide crésylcyanacrylique. Celle-ci commence vers 150° et se continue d'une façon régulière ; le produit de la réaction cristallise par refroidissement.

C'est un corps blanc quand il est pur ; il a le même aspect que les précédents ; il s'en distingue par son point de fusion, qui est de 214° .

La combinaison de l'acide cyanacétique avec l'aldéhyde paratoluïque diffère de la précédente par sa solubilité dans l'alcool et le benzène qui est beaucoup moins grande. Aussi obtient-on ce corps à l'état cristallisé beaucoup plus facilement ; il se rapproche, par cette propriété, plutôt de l'acide phénylecyanacrylique que de l'acide métacrésylcyanacrylique.

Combustion.

Matière desséchée à 100°	0,1935
CO ²	0,5025
H ² O	0,0785

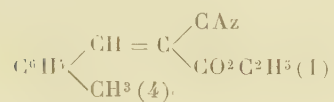
Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°	0,2812
Az	19 ^{cc}
Pression atmosphérique.....	760 ^{mm}
Température.....	24 ^o

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹¹ H ⁹ AzO ² .
C pour 100.....	70,82	C pour 100.....	70,59
H »	4,57	H »	4,81
Az »	7,57	Az »	7,49
O calculé par différ.	17,07	O »	17,11
	100,00		100,00

Quoique la constitution de ce corps ne soit pas douteuse, j'en ai déterminé la grandeur moléculaire par la méthode cryoscopique. •

Matière desséchée à 100°.....	0,7270
Acide acétique	70 ^{gr}
Point de congélation de l'acide acé- tique.....	15°, 82
Point de congélation de l'acide acé- tique tenant le corps en solution.	15°, 60
Abaissement moléculaire.....	0,22
$PM = \frac{39 \times 100 \times 0,727}{0,22 \times 0,70}$	184
Théorie	187

Paracrésylecyanacrylate d'éthyle

Ce corps se prépare en dissolvant l'acide dans l'alcool éthylique saturé de gaz chlorhydrique; on chauffe au bain-marie pendant quelques instants; il se dépose, par refroidissement, de belles aiguilles d'éther paracrésylecyanacrylique, fondant à 94°.

Ce corps est soluble dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique. Comme son degré de solubilité dans l'alcool n'est pas très élevé, on l'obtient facilement en beaux cristaux.

Combustion.

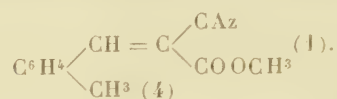
Matière desséchée dans le vide ...	0,2467
CO ²	0,6535
H ² O	0,1393

Dosage d'azote.

Matière desséchée dans le vide...	0,2965
Az.....	18 ^{cc}
Pression atmosphérique.....	758 ^{mm}
Température.....	22"

		Théorie pour C ¹² H ¹³ AzO ² .	
Trouvé à l'analyse.			
C pour 100	72,14	C pour 100	72,55
H »	6,31	H »	6,04
Az »	6,85	Az »	6,51
O calculé par différ.	14,60	O »	14,90
	100,00		100,00

Paracrésylcyanacrylate de méthyle



Ce corps se prépare comme le précédent, il suffit de remplacer l'alcool éthylique par l'alcool méthylique. Il se présente sous forme de fines aiguilles, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et le benzène et fondant à 110-112.

Combustion.

Matière desséchée dans le vide	...	0,3115
CO ²		0,8157
H ² O		0,1554

Dosage d'azote.

Matière desséchée dans le vide	...	0,2092
Az		13 ^{cc} ,4
Pression atmosphérique		758 ^{mm}
Température		24°

		Théorie pour C ¹² H ¹¹ AzO ² .	
Trouvé à l'analyse.			
C pour 100	71,41	C pour 100	71,64
H »	5,51	H »	5,47
Az »	7,11	Az »	6,96
O calculé par différ.	15,97	O »	15,93
	100,00		100,00

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE PARACRÉSYLCYANACRYLIQUE.
TRANSFORMATION EN NITRILE PARAMÉTHYLCINNAMIQUE.

L'acide paracrésylecyanacrylique, chauffé vers 220° , perd de l'acide carbonique et se transforme en un corps qui distille dans le vide vers 180° . Par refroidissement, ce corps se solidifie et se prend en masse cristalline. Ce corps est le nitrile paraméthylcinnamique.

Il est cristallisé, soluble dans l'alcool, le benzène, insoluble dans l'eau et fond à 79° - 80° .

Combustion.

	Analyse.	
	I.	II.
Matière.....	0,2011	0,2075
CO ²	0,6133	0,6354
H ² O.....	0,1246	0,1193

Dosage d'azote.

Matière.....	0,2060
Az.....	18 ^{cc} ,6
Pression atmosphérique.....	760 ^{mm}
Température.....	25"

	Trouvé à l'analyse			Théorie pour C ¹⁰ H ⁹ Az.
	I.	II.		
C pour 100...	83,17	83,51	C pour 100...	83,94
H » ...	6,88	6,28	H » ...	6,29
Az » ...	10,07	»	Az » ...	9,77
	100,00	»		100,00

ACTION DE LA POTASSE EN SOLUTION AQUEUSE
SUR LE NITRILE PARAMÉTHYLCINNAMIQUE.

Le nitrile paraméthylcinnamique se saponifie facilement quand on le chauffe avec de la potasse en solution aqueuse.

On obtient par refroidissement le paraméthylecinnamate de potasse, qui cristallise en lamelles au sein de la liqueur.

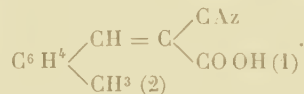
On traite ce sel par l'acide chlorhydrique et l'on épuise par l'éther; celui-ci, par évaporation, abandonne des cristaux d'acide paraméthylecinnamique fondant à 197°.

Analyse élémentaire.

Matière desséchée à 100°.....	0,2210		
CO ²	0,6019		
H ² O.....	0,1272		
	Trouvé		Théorie
	à l'analyse.		pour
			C ¹⁰ H ¹⁰ O ² .
C pour 100.....	74,27	C pour 100.....	74,07
H »	6,407	H »	6,04
O calculé par différ.	19,323	O »	19,89
	100,000		100,00

ACTION DE L'ALDÉHYDE ORTHOTOLUIQUE SUR L'ACIDE CYANACÉTIQUE.

Acide orthocrésylecyanacrylique.



Nouvelle nomenclature : acide, 2 nitrile, 3 orthocrésylpropénoïque.

L'acide cyanacétique réagit sur l'aldéhyde orthotoluique comme sur les autres aldéhydes toluïques : il suffit de chauffer le mélange vers 200°. Les cristaux d'acide orthocrésylecyanacrylique prennent naissance lorsque la masse se refroidit.

C'est un corps cristallisé semblable aux précédents, blanc quand il est pur, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le benzène et fondant à 202°.

Il se rapproche beaucoup plus, par son aspect, de l'acide paracrésylecyanacrylique que de l'acide métacrésylecyanacrylique.

Combustion.

Matière desséchée à 100°.....	0,2530
CO ²	0,6516
H ² O.....	0,1209

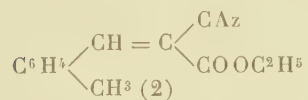
Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°.....	0,2654
Az.....	17''
Pression atmosphérique.....	760 ^{mm}
Température.....	24°

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹¹ H ⁹ AzO ² .
C pour 100.....	70,23	C pour 100.....	70,58
H »	5,30	H »	4,81
Az »	7,18	Az »	7,48
O calculé par différ.	17,29	O »	17,13
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

J'ai pris la grandeur moléculaire de cette substance par la méthode de Raoult.

Matière desséchée à 100°.....	1,3225
Poids d'acide acétique.....	70 ^{gr}
Point de congélation de l'acide acétique.	15,72
Point de congélation de l'acide acétique } contenant la substance en solution.. }	15,32
Abaissement moléculaire	0,40
PM = $\frac{39 \times 100 \times 1,3225}{0,40 \times 70}$	184
Théorie.....	187

Orthocrésylcyanacrylate d'éthyle

Cet éther se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution d'acide orthocrésyl-

cyanacrylique dans l'alcool éthylique; on chauffe à l'ébullition, puis on laisse refroidir : l'éther cristallise en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et le benzène. Elles fondent à 60°.

Combustion.

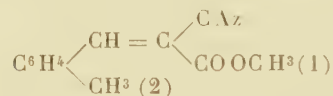
Matière desséchée dans le vide...	0,2930
CO ²	0,7769
H ² O.....	0,1716

Dosage d'azote.

Matière desséchée dans le vide...	0,3147
Az.....	19°, 2
Pression atmosphérique.....	758
Température.....	25°

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹² H ¹¹ AzO ² .
C pour 100.....	72,31	C pour 100.....	72,55
H »	6,504	H »	6,04
Az »	6,81	Az »	6,51
O calculé par différ.	14,376	O »	14,90
	100,000		100,00

Orthocrésylecyanacrylate de méthyle.



Cet éther prend naissance dans les mêmes conditions que le précédent, lorsqu'on remplace l'alcool éthylique par de l'alcool méthylique.

C'est un corps cristallisé, se présentant sous forme d'aiguilles blanches insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et le benzène; elles fondent à 89°-90°.

Combustion.

Matière desséchée dans le vide...	0,2895
CO ²	0,7625
H ² O.....	0,1464

Dosage d'azote.

Matière desséchée dans le vide...	0,3256
Az.....	20 ^{cc}
Pression atmosphérique.....	760 ^{mm}
Température.....	24°

Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹² H ¹¹ Az O ² .	
C pour 100.....	71,81	C pour 100.....	71,61
H » 	5,61	H » 	5,47
Az » 	6,89	Az » 	6,96
O calculé par différ.	15,69	O » 	15,93
	100,00		100,00

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE ORTHOCRÉSYLE
CYANACRYLIQUE.

Cet acide se décompose par la chaleur en perdant de l'acide carbonique; le corps devient liquide et distille. Celui-ci, saponifié par la potasse aqueuse, se transforme en acide orthométhylcinnamique; la liqueur est épuisée par l'éther, qui abandonne après évaporation un corps cristallisé dont le point de fusion est 169°, identique avec celui de l'acide orthométhylcinnamique.

DIAGNOSE DES ALDÉHYDES TOLUIQUES.

On voit, d'après l'étude des produits de condensation des aldéhydes toluïques avec l'acide cyanacétique, que ces corps se forment très facilement et que les points de fusion de ces composés diffèrent notablement.

L'acide métacrésylecyanacrylique fond à 150°.

L'acide paracrésylecyanacrylique fond à 214°.

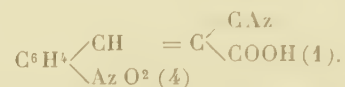
L'acide orthocrésylecyanacrylique fond à 199°.

Si l'on veut reconnaître une aldéhyde toluïque, il suffit de verser quelques gouttes de cette aldéhyde dans un tube à essai, d'ajouter un fragment d'acide cyanacétique et de chauffer; la réaction se fait immédiatement : des cristaux

se déposent par refroidissement; il suffit de les essorer sur une feuille de papier à filtre et d'en prendre le point de fusion.

ACTION DE LA PARANITROBENZALDÉHYDE SUR L'ACIDE CYANACÉTIQUE.

Acide paranitrophénylcyanacrylique.



Nouvelle nomenclature : acide, 2 cyano, 3 paranitrophénylpropénoïque.

La benzaldéhyde et les aldéhydes toluïques, comme on a pu le constater, réagissent avec facilité sur l'acide cyanacétique. Afin de démontrer que cette propriété est générale, j'ai entrepris de faire réagir l'acide cyanacétique sur les dérivés nitrés de la benzaldéhyde. J'ai préparé l'acide paranitrophénylcyanacrylique en chauffant une molécule d'aldéhyde paranitrobenzoïque avec une molécule d'acide cyanacétique pesés rigoureusement. On élève la température du mélange vers 160°-170°; la combinaison s'effectue avec dégagement de vapeur d'eau. On maintient à cette température jusqu'à ce que les vapeurs aient complètement disparue; la masse se solidifie par refroidissement. On reprend par l'alcool pour l'obtenir cristallisé. Ce corps se présente en petites lamelles blanches fondant à 208°.

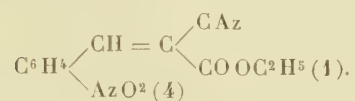
Combustion.

Matière desséchée à 100°.....	0,3080
CO ²	0,6152
H ² O.....	0,0960

Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°.....	0,3443
Az.....	37 ^{cc}
Pression atmosphérique.....	755 ^{mm}
Température.....	19°

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour
C pour 100.....	54,47	C pour 100.....	55,04
H »	3,46	H »	2,75
Az »	12,30	Az »	12,84
O calculé par différ.	<u>29,77</u>	O »	<u>29,37</u>
	100,00		100,00

Paranitrophénylcyanacrylate d'éthyle

L'éther éthylique de l'acide paranitrophénylcyanacrylique s'obtient par éthérification directe du groupement acide au moyen de l'alcool en présence du gaz chlorhydrique. On fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique de l'acide. Lorsque celle-ci est saturée, on laisse en contact quelque temps, afin que l'éthérification soit complète, on concentre, l'éther cristallise.

C'est un corps formé de fines aiguilles blanches très solubles dans l'alcool, fondant à 169°-170°.

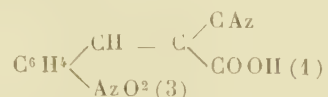
Combustion.

Matière desséchée à 100°.....	0,1903
CO ²	0,4050
H ² O.....	0,0775

Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°.....	0,1773
Az.....	17 ^{ec} ,3
Pression atmosphérique.....	748 ^{mm}
Température.....	18°

ACTION DE LA MÉTANITROBENZALDÉHYDE SUR L'ACIDE CYANACÉTIQUE.

Acide métanitrophénylcyanacrylique.

Nouvelle nomenclature : acide, 2 cyano, 3 métanitrophényl-propénoïque.

On peut employer le même procédé pour obtenir l'acide métanitrophénylcyanacrylique ; mais, dans ce cas, on éprouve plus de difficultés, car cet acide étant moins stable que les autres se décompose partiellement, si l'on opère la réaction à une température trop élevée.

Il se présente en petits cristaux blancs, très solubles dans l'alcool, fondant à 214°-216°.

Combustion.

Matière desséchée à 100°.....	0,2382
CO ²	0,4750
H ² O.....	0,0643

Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°.....	0,3117
Az.....	33 ^{re} , 5
Pression atmosphérique.....	758
Température.....	16"

Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹⁰ H ¹⁶ Az ² O ⁴ .	
C pour 100.....	54,38	C pour 100.....	55,04
H » 	2,99	H » 	2,75
Az » 	12,49	Az » 	12,85
O calculé par différ..	30,14	O » 	29,36
	100,00		100,00

CHAPITRE III.

ACTION DE L'ACIDE CYANACÉTIQUE SUR L'ALDÉHYDE CINNAMIQUE.

Acide cinnaménylcyanacrylique

Nouvelle nomenclature : acide, 2 cyano, 5 phényl, 2.4 pentadiénoïque.

J'ai établi que l'acide cyanacétique se combine avec l'aldéhyde benzylique et ses homologues, et que ces combinaisons ont la propriété de perdre de l'acide carbonique pour donner des nitriles non saturés.

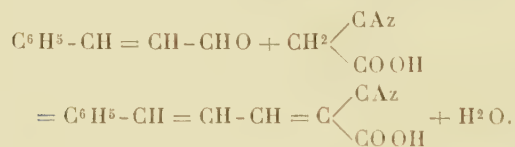
J'ai pensé que cette propriété pourrait s'étendre aux aldéhydes non saturés et qu'il serait possible d'obtenir des nitriles de la forme



C'est dans ce but que j'ai fait réagir l'acide cyanacétique sur l'aldéhyde cinnamique.

On fait chauffer le mélange équimoléculaire de l'acide et de l'aldéhyde, la combinaison se fait avec dégagement de vapeur d'eau, et un corps cristallisé prend naissance par refroidissement.

Ce corps est l'acide cinnaménylcyanacrylique



Cet acide, purifié par cristallisation dans l'alcool, se présente sous forme de petits cristaux jaunes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et le benzène, et fondant à 212°.

On l'obtient aussi très facilement en traitant l'aldéhyde cinnamique par le cyanacétate de sodium à 200° environ ; il se forme du cinnaménylecyanacrylate de sodium. Ce sel est soluble dans l'eau ; il suffit de saturer la solution par un acide pour précipiter l'acide cinnaménylecyanacrylique.

Combustion.

Matière desséchée à 100°.....	0,2131
CO ²	0,5631
H ² O.....	0,0866

Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°.....	0,2870
Az.....	17 ^{cc} ,4
Pression atmosphérique.....	760 ^{mm}
Température.....	25°

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹² H ⁹ AzO ² .
C pour 100.....	72,06	C pour 100.....	72,36
H ».....	4,61	H ».....	4,52
Az ».....	6,76	Az ».....	7,03
O calculé par différ.	16,57	O ».....	16,09
	100,00		100,00

J'ai pris la grandeur moléculaire de cet acide par la méthode de Raoult.

Matière desséchée à 100°.....	1,2127
Acide acétique glacial.....	705 ^{gr}
Point de congélation de l'acide acétique...	15°,68
Point de congélation de l'acide acétique ayant dissous le corps.....	15°,33
Abaissement moléculaire.....	0,35
PM = $\frac{39 \times 100 \times 1,2127}{0,35 \times 70}$	193
Théorie.....	199

ACTION DE LA POTASSE EN SOLUTION AQUEUSE
SUR L'ACIDE CINNAMÉNYLCYANACRYLIQUE.

Si l'on chauffe l'acide cinnaménylcyanacrylique avec une solution de potasse à 36° B., il y a destruction de la molécule et, en même temps, on observe un dégagement de vapeurs ammoniacales. La molécule s'est scindée à l'endroit de la double liaison la plus rapprochée du groupe CAz.

En effet, la liqueur alcaline, traitée par l'acide chlorhydrique et épuisée par l'éther, abandonne à ce solvant un corps cristallisé, fondant à 134° et présentant les caractères de l'acide cinnamique.

Analyse élémentaire de l'acide cinnamique.

Matière desséchée à 100°	0,2232
CO ²	0,5951
H ² O	0,1145

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹¹ H ⁸ O ² .
C pour 100	72,84	C pour 100	72,98
H »	5,69	H »	5,40
O »	21,47	O »	21,62
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

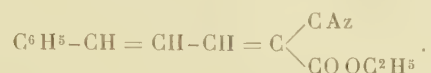
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE
CINNAMÉNYLCYANACRYLIQUE.

L'acide azotique fumant attaque facilement l'acide cinnaménylcyanacrylique; la réaction commence à froid : il est nécessaire de chauffer pour avoir une oxydation plus complète; on observe des vapeurs d'hypoazotide très abondantes. Il se dépose par refroidissement un corps blanc, très peu soluble dans l'eau, plus facilement so-

luble dans l'alcool; ce corps est l'acide paranitrobenzoïque, fondant à 238°.

L'acide azotique a donc eu pour effet de scinder la molécule d'abord à l'endroit de la double liaison la plus rapprochée du groupe nitrile, ensuite à la seconde double liaison.

Cinnaménylcyanacrylate d'éthyle



Ce corps se prépare en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans la solution de l'acide cinnaménylcyanacrylique dans l'alcool éthylique. Cette solution laisse déposer de grandes aiguilles jaunâtres, insolubles dans l'eau, qui sont formées de cinnaménylcyanacrylate d'éthyle; ces cristaux fondent à 118°-120°.

Combustion.

Matière desséchée à 100°.....	0,2602
CO ²	0,7023
H ² O.....	0,1428

Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°.....	0,2053
Az.....	12 ^{cc}
Pression atmosphérique.....	760 ^{mm}
Température.....	23°

Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹⁴ H ¹³ AzO ² .	
C pour 100.....	73,68	C pour 100.....	74,09
H ».....	6,09	H ».....	5,72
Az ».....	6,58	Az ».....	6,15
O calculé par différ..	13,65	O.....	14,04
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Cinnaménylcyanacrylate de méthyle

Cet éther se prépare comme le précédent, si ce n'est qu'on substitue l'alcool méthylique à l'alcool éthylique. Ce corps cristallise en aiguilles jaunâtres, insolubles dans l'eau, fondant à 145°.

Combustion.

Matière desséchée à 100°.....	0,3350
CO ²	0,8955
H ² O.....	0,1628

Dosage d'azote.

Matière desséchée à 100°.....	0,2764
Az.....	16 ^{cc}
Pression atmosphérique.....	752 ^{mm}
Température.....	23 [°]

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹⁰ H ¹¹ AzO ² .
C pour 100.....	72,90	C pour 100.....	73,23
H »	5,40	H »	5,16
Az »	6,45	Az »	6,57
O.....	15,25	O.....	15,14
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE CINNAMÉNYLCYANACRYLIQUE.
TRANSFORMATION EN NITRILE CINNAMÉNYLACRYLIQUE.

L'acide cinnaménylcyanacrylique fond à 212°. Au-dessus de cette température, il subit la même transformation que les acides que j'ai déjà décrits, c'est-à-dire qu'il perd les éléments de l'acide carbonique pour se transformer en nitrile cinnaménylacrylique. C'est un liquide incolore, à saveur très piquante; l'odeur ressemble à celle

du nitrile cinnamique. Il passe à la distillation à 159° sous une pression de 285^{mm} et à 285° à la pression ordinaire. Il s'oxyde à l'air et prend une couleur brune.

Sa densité est de 1,037.

Poids de la liqueur à 0°.....	0,8236
Poids du même volume d'eau à 0°.	0,7941
Densité = $\frac{0,8236}{0,7941}$	1,037

Combustion.

Matière.....	0,5523
CO ²	1,7027
H ² O.....	0,2882

Dosage d'azote.

Matière.....	0,1925
Az.....	15 ^{cc} ,8
Pression atmosphérique.....	756 ^{mm}
Température.....	21°

	Trouvé à l'analyse.		Théorie pour C ¹¹ H ⁹ Az.
C pour 100.....	84,77	C pour 100.....	85,16
H »	5,79	H »	5,81
Az »	9,29	Az »	9,03
	<u>99,85</u>		<u>100,00</u>

ACTION DU BROME SUR LE NITRILE CINNAMÉNYLCYANACRYLIQUE.

Ce nitrile fixe le brome avec beaucoup d'énergie et se transforme en un liquide visqueux que je n'ai pu faire cristalliser. Ce corps est le nitrile phénylvalérianique tétrabromé.

Il prend naissance quand on fixe sur ce corps la quantité théorique de brome.

Dosage de brome.

Matière.....	0,3140
AgBr.....	0,4955
Br pour 100.....	67,10

F.

9

Théorie
pour
 $C^{10}H^7Br^4Az.$

Br pour 100..... 67,55

ACTION DE LA POTASSE EN SOLUTION AQUEUSE SUR LE NITRILE
CINNAMÉNYLACRYLIQUE.

Le nitrile cinnaménylacrylique se saponifie quand on le chauffe au bain-marie avec une solution de potasse aqueuse à 36° B.; le cinnaménylacrylate de potasse cristallise dans la solution alcaline. Cette solution, acidifiée par un acide, est épuisée par l'éther; celle-ci laisse déposer, par évaporation, des cristaux d'acide cinnaménylacrylique fondant à 165°-166°.

Cet acide est mélangé d'impuretés; pour le purifier, on le traite par l'éther de pétrole, dans lequel il se dissout à chaud; il se dépose par refroidissement. On le reprend par l'alcool dans lequel il cristallise en belles aiguilles caractéristiques.

Analyse élémentaire.

Matière desséchée à 100°.....	0,1814		
CO ²	0,5008		
H ² O.....	0,0911		
			Théorie pour C ¹¹ H ¹² O ² .
	Trouvé à l'analyse.		
C pour 100.....	75,28	C pour 100.....	75,87
H »	5,75	H »	5,74
O calculé par différ.	18,97	O »	18,49
	100,00		100,00

SAPONIFICATION DES NITRILES NON SATURÉS PAR L'EAU
ET L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Les nitriles non saturés se saponifient, comme on vient de le voir, par l'action d'une lessive de potasse bouillante.

J'ai montré que, dans le cas du nitrile cinnamique, la saponification se faisait aussi bien avec une solution de potasse qu'avec une solution de gaz chlorhydrique. Il paraissait évident, *a priori*, que la solution chlorhydrique agirait sur les nitriles homologues du nitrile cinnamique comme sur le nitrile cinnamique lui-même.

Il y a en effet saponification dans tous les cas avec production de chlorhydrate d'ammoniaque, mais l'acide qui a pris naissance n'est pas l'acide non saturé correspondant. Ces corps sont saturés et paraissent posséder une fonction alcoolique. Les analyses correspondent à des formules de la forme

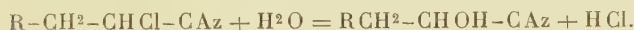


Le mécanisme de la réaction est probablement le suivant.

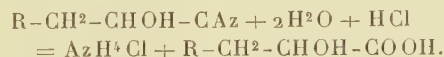
Le nitrile forme avec l'acide chlorhydrique un produit d'addition



lequel se décompose par l'eau avec production d'acide chlorhydrique et formation d'une fonction alcool secondaire



Le groupe nitrile se saponifie ensuite et donne l'acide correspondant



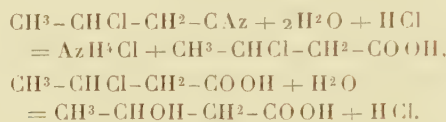
De même, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le nitrile cinnaménylacrylique, on obtient des composés analogues, mais les corps obtenus sont formés d'un mélange de cristaux de points de fusion différents.

Ce mélange est probablement formé de corps résultant

de la fixation de H^2O soit à l'endroit de la première double liaison, soit à l'endroit de la seconde.

D'ailleurs M. Pinner ⁽¹⁾ a démontré que, lorsqu'on effectuait la saponification du nitrile crotonique par l'acide chlorhydrique, on obtenait un acide butyrique chloré qui s'est formé par simple fixation de HCl sur le nitrile non saturé.

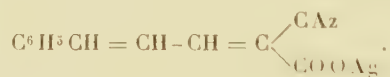
Cet acide butyrique chloré se décompose sous l'influence de l'eau en donnant un acide oxybutyrique



Il est rationnel que les mêmes réactions s'effectuent dans la série aromatique.

Nous ne devons pas nous étonner que le nitrile cinnamique ne donne pas des combinaisons semblables, car on sait que les corps analogues fixent les éléments de l'acide chlorhydrique, mais pour donner des corps très instables. C'est sans doute en raison de cette instabilité que le composé acide et à fonction alcool secondaire ne prend pas naissance quand on fait agir l'acide chlorhydrique sur le nitrile cinnamique.

Cinnaménylcyanacrylate d'argent

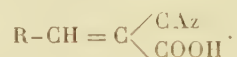


Ce sel s'obtient en traitant le cinnaménylcyanacrylate de sodium par l'azotate d'argent en solution aqueuse; on obtient un précipité amorphe insoluble dans l'eau qui est formée de cinnaménylcyanacrylate d'argent. Celui-ci, lavé à l'eau et séché à l'étuve, donne les nombres suivants à l'analyse :

(1) PINNER, *Berichte*, XII, 2093.

que l'acide acétique lui-même. La présence du groupe CAz semble aider à la réaction, puisqu'il suffit de chauffer le mélange des deux corps pour effectuer la combinaison; tandis que l'acide acétique, comme l'a montré M. Perkins, ne se combine aux aldéhydes qu'en tubes scellés, à des températures plus ou moins élevées et en présence de chlorure de zinc.

1° J'ai démontré que l'acide cyanacétique se combine d'une façon générale avec les aldéhydes aromatiques. Les combinaisons que j'ai obtenues avec la benzaldéhyde et les aldéhydes toluïques et nitrobenzoïques sont de la forme



J'ai généralisé cette propriété pour les aldéhydes non saturées, telles que l'aldéhyde cinnamique, et j'ai obtenu des composés de la forme



J'ai publié, pour la première fois, tous les principaux composés appartenant à ces types de série :

1° L'acide phénylcyanacrylique, son éther méthylique et ses principaux sels;

2° L'acide paranitrophénylcyanacrylique et ses principaux éthers,

3° L'acide orthonitrophénylcyanacrylique;

4° L'acide métanitrophénylcyanacrylique;

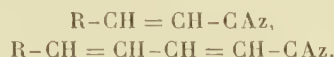
5° L'acide orthocrésylcyanacrylique et ses principaux éthers;

6° L'acide métacrésylcyanacrylique et ses principaux éthers;

7° L'acide paracrésylcyanacrylique et ses principaux éthers;

8° L'acide cinnaménylcyanacrylique, ses principaux éthers et ses principaux sels.

2° J'ai indiqué un nouveau procédé général de synthèse des nitriles aromatiques non saturés, à chaîne normale. Ces nitriles prennent naissance lorsqu'on décompose, par la chaleur, l'acide phénylcyanacrylique et ses analogues; ceux-ci perdent de l'acide carbonique et se transforment en nitriles de la forme



J'ai préparé le nitrile cinnamique,
 le nitrile orthométhylcinnamique,
 le nitrile métaméthylcinnamique,
 le nitrile paraméthylcinnamique,
 le nitrile cinnaménylacrylique.

Seul, le nitrile cinnamique avait déjà été obtenu par un procédé différent.

3° J'ai préparé certains produits d'addition bromés de ces nitriles, tels que

le nitrile phényldibromopropionique,
 le nitrile phényltétrabromovalérianique.

4° J'ai indiqué un nouveau procédé de préparation des acides non saturés; les acides prennent naissance dans la saponification par une solution aqueuse d'un alcali caustique des nitriles non saturés. Ce procédé est très pratique et tout à fait général; il donne des rendements supérieurs aux procédés de synthèse déjà connus.

Vu et approuvé :

Paris, le 12 octobre 1892.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
 G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 12 octobre 1892.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
 GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Spectroscopie.

Vu et approuvé :

Paris, le 12 octobre 1892.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES.

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 12 octobre 1892.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

18973

Quai des Grands-Augustins, 55.

18973